

Heat seamable flame retardant roof sheeting with highly crystalline thermoplasticity promoters and method for covering roofs.Patent Number: EP0586904, B1

Publication date: 1994-03-16

Inventor(s): VALAITIS JOSEPH K (US); DAVIS JAMES A (US)

Applicant(s):: BRIDGESTONE CORP (JP)

Requested Patent: JP6145442

Application EP19930112736 19930809

Priority Number(s): US19920926737 19920810

IPC Classification: C08L23/28

EC Classification: C08K3/00P5, C08L23/28, E04D5/06

Equivalents: CA2103607, DE69323457D, DE69323457T, ES2127234T,

Abstract

A heat seamable flame retardant sheet material for roofing prepared from an uncured polymeric composition of matter which comprises 100 parts by weight of a polymer blend comprising from about 50 to 90 parts by weight of halogenated polyolefins having up to about 2 percent by weight crystallinity, which polyolefins are prepared from monomers having at least 2 carbon atoms, and mixtures thereof and from about 10 to 50 parts by weight of a highly crystalline thermoplasticity promoter selected from the group consisting of polymeric olefins prepared from monomers consisting of at least two carbon atoms; from about 50 to 250 parts by weight of a filler selected from the group consisting of reinforcing and non-reinforcing materials and mixtures thereof per 100 parts of the polymer blend; from about 20 to 105 parts by weight of a processing material and mixtures thereof, per 100 parts of the polymer blend; and from about 15 to 90 parts by weight of an additive selected from the group consisting of flame retardant materials and mixtures thereof, per 100 parts of the polymer blend. A method for covering a roof comprises the steps of applying layers of sheet material as described above to the roof being covered; overlapping adjacent edges of the layers; heating the overlapped areas to slightly above the softening point of the sheet material and seaming the overlapped areas using heat and sufficient pressure to provide an acceptable seam, the composition of matter having sufficient self-adhesion without the use of an adhesive.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145442

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl.
C 08 L 23/28
C 08 J 5/18
C 08 K 3/00
E 04 D 5/10
II (C 08 L 23/28)

識別記号 LDA
CE S
KD Y
D

序内整理番号 7107-4J
9267-4F
7242-4J
7904-2E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 求求項の数2(全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-216841
(22)出願日 平成5年(1993)8月10日
(31)優先権主張番号 926737
(32)優先日 1992年8月10日
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号
(72)発明者 ジエイムズ・エイ・ディビス
アメリカ合衆国インディアナ州46280イン
デイアナボリス・クレアボーンコート1122
(72)発明者 ジョセフ・ケイ・パレイテイス
アメリカ合衆国オハイオ州44141ブレック
スピル・ウインドスウェプトドライブ9193
(74)代理人 弁理士 小田島 平吉

(54)【発明の名称】 热接合可能な難燃性屋根シーティングおよび屋根の被覆方法

(57)【要約】

【構成】 本発明は約50-90重量部のハロゲン化されたオレフィン系エラストマー並びに約10-50重量部の高結晶性の熱可塑性促進剤を含んでいる100重量部の重合体配合物、100部の該重合体配合物当たり約50-250重量部の充填剤、100部の該重合体配合物当たり約20-105重量部の加工用物質、並びに100部の該重合体配合物当たり約15-90重量部の難燃性物質を含んでなる。硬化されていない重合体性組成物から製造された屋根ふき用の熱接合可能な難燃性シート物質が提供される。

【効果】 この難燃性シート物質は、高められた温度における高い接合強度を示す。

BI 000675

BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 約50-90重量部の、炭素数が少なくとも2である単量体類およびそれらの混合物から製造された約2重量%までの結晶度を有するハロゲン化されたポリオレフィン類からなる群から選択されるハロゲン化されたオレフィン系エラストマー、および約10-50重量部の、炭素数が少なくとも2の単量体類から製造されたポリオレフィン重合体類からなる群から選択される高結晶性の熱可塑性促進剤を含んでいる100重量部の重合体配合物、100部の該重合体配合物当たり約50-250重量部の、強化用および非-強化用物質並びにそれらの混合物からなる群から選択される充填剤、100部の該重合体配合物当たり約20-105重量部の、加工用物質およびそれらの混合物、並びに100部の該重合体配合物当たり約15-90重量部の、難燃性物質およびそれらの混合物からなる群から選択される添加物を含んでなる、硬化されていない重合体性組成物から製造された屋根ふき用の熱接合可能な難燃性シート物質。

【請求項2】 ハロゲン化されたオレフィンエラストマーおよび高結晶性の熱可塑性促進剤の配合物、充填剤、加工用物質並びに難燃性物質およびそれらの混合物からなる群から選択される添加物を含んでなる硬化されていない熱接合可能な難燃性の重合体性組成物から製造された自己-接着性シート物質の層を、被覆しようとする屋根に適用し、該層の隣接端部を重ね、重ねられた領域をシート物質の軟化点よりわずかに高く加熱し、重ねられた部分を熱を用いてして許容可能な接合強度を与えるのに充分な圧力下で接合させる段階を含んでなる、接着剤を使用せずに充分な自己-接着性を有する硬化されていない重合体性組成物から製造された屋根ふき用の熱接合可能な難燃性シート物質で屋根を被覆する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は一般的には屋根ふき用に使用されるシーティング物質に関するものである。より特に、本発明は優れた炎抵抗性および気候抵抗性を示す熱接合可能なシーティング物質に関するものである。特に、該シーティング物質はハロゲン化されたオレフィンエラストマー類および高結晶性の熱可塑性促進剤、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)および他の同様なオレフィン型重合体類、例えばエチレン/ブテンおよびエチレン/オクタンの共重合体類など、並びにそれらの混合物を含んでいる。本発明のシーティング物質を使用する段階を含む屋根の被覆方法も提供される。

【0002】

【発明の背景】 重合体性の屋根シーティングは工業用および商業用の平屋根の被覆用に单一プライ屋根ふき膜として使用されている。そのような膜は一般的には加硫されたまたは硬化された状態で屋根表面に適用される。

【0003】 頗著な気候抵抗性および柔軟性のために、硬化されたエラストマー性屋根シーティングは急速に受け入れられてきている。この物質は通常は組成物を硫黄または例えばメルカバタンの如き硫黄含有化合物の存在下で加硫することにより製造される。我々の以前の米国特許番号4,803,020もイオン化照射により硬化させることができるEPDMシーティング組成物中の照射架橋結合促進剤の使用を教示している。加硫および硬化は他の化合物の存在下でも実施できる。例えば、エチレン-ブテン共重合体をトリアジンまたは有機過酸化物の存在下で硬化させることができます。

【0004】 照射硬化、硫黄硬化、およびトリアジン硬化の有用性にもかかわらず、これらのエラストマー類を使用する際の欠点はこれらのエラストマー類、特に硬化されたオレフィン系エラストマー類、同士の接着性の欠如である。エラストマー性シーティングを屋根に適用する際には硬化されたエラストマー性シーティングと一緒に組み合わせることが必要であるため、このことは重大問題である。この組み合わせまたは接合領域は例えば屋根の動き、強風、凍結-解凍サイクルおよび熱サイクルにより引き起こされるような短期および長期の両者の応力を受ける。そのような応力が剪断力または剥離力を引き起こす可能性があり、すなわち、接合が大きな応力条件下で離れたりまたはそれよりひどくない条件下では部分的な接合解放(しばしば魚口状態と称されている)を引き起こす。

【0005】 前記の問題に関しては、硬化されたエラストマー性シーティングと一緒に結合させたための接着剤を使用することが必要である。上記の論議から明らかのように、エラストマー性屋根ふきシーティングを結合させるための接着剤は満たすのが非常に難しい多数の条件に合致していかなければならない。すなわち、接着剤は硬化されたエラストマー性屋根ふきシーティングと一緒に結合させることにより形成される組み合わせが例えば以上で論じられているような短期および長期の両者の応力を耐えるのに充分な剥離および接着強度を与えるものでなければならない。さらに、接着剤は酸化、加水分解および溜まり水に対して抵抗性でなければならない。さらに、接着剤はしばしば例えば「急速粘着性」と接着剤業界で称されている重要な性質を与えなければならない。「急速粘着性」という語は、接着剤組成物でコーティングされている物質の2枚のシーティングが互いに接触して置かれた時に事实上即座の接着強度を出現させる特性を意味する。

【0006】 強度粘着性は、硬化されたエラストマー性屋根ふきシーティングと一緒に組み合わせるために使用される接着剤における非常に重要な性質である。すなわち、現在知られている接着剤組成物は最大接着強度を得るために室温(すなわち22°C)においてはどこでも一般的には約2-約7日間を必要とする。それより高い

周囲温度においてはこの時間は幾分短くなるかもしれないが、最短でもそれは少なくとも24時間となるであろう。エラストマー性屋根ふきシーティングと一緒に組ぎ合わせるための簡便な工程は、接着剤コーティングを各シーティングに適用してから比較的短い期間内に、一般的には30分以内であるがしばしばそれより短い期間内に、組ぎ合わせることである。従って、接着剤組成物は接着剤が一般的には2-7日間かかるであろうと示されているようなその最大強度に達するまで風、動き、設置者による取り扱いなどからの応力に耐えるのに充分な即座の接着強度すなわち急速粘着性を与えるなければならぬ。

【0007】硬化されたエラストマー性屋根ふきシーティングと一緒に結合させるために一般的に使用されている商業用接触接着剤は一般的には、2-ブタノンをしばしば粘着用樹脂と共に含有している芳香族または芳香族-脂防族溶媒中にネオブレンもしくはネオブレン-型またはブチルもしくはブチル-型重合体を含んでいる溶液からなっている。しかしながら、そのような接着剤は望ましいものよりも低い剥離接着強度のために非常に満足がいくとは証されていない。すなわち、ネオブレンまたはネオブレン-型接着剤はしばしば22°Cにおける1様状インチ当たり1-2ポンドだけの剥離接着値を有する。

【0008】中和された、部分的に中和されたまたは中和されていないスルホネットエラストマー類、粘着用樹脂および有機溶媒または有機溶媒混合物を含有している感圧性および接触性接着剤組成物は、米国特許番号3,801,531および3,867,247により示されている如く先行技術で既知である。

【0009】米国特許番号3,801,531は、不飽和エラストマー類のチオウロニウム誘導体類またはスルホン化EPDMなどの中和された、部分的に中和されたもしくは中和されていないスルホネットエラストマー類、フェノールホルムアルデヒドまたはアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂などの粘着用樹脂、並びにトルエンおよびイソプロピルアルコールの好適な90:10混合物などの有機溶媒または有機溶媒混合物を含有している感圧性接着剤組成物に関するものである。しかしながら、該特許は該組成物中のアルキルフェノール類またはエトキシル化されたアルキルフェノール類の使用を開示または示唆していない。

【0010】米国特許番号3,867,247は、中和された、部分的に中和されたもしくは中和されていないスルホネットエラストマー類、フェノールホルムアルデヒドまたはアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂などの粘着用樹脂、並びにトルエンおよびイソプロピルアルコールの好適な90:10混合物などの有機溶媒または有機溶媒混合物を含有している接着剤接触性セメントに関するものである。しかしながら、該特許は該組成物中

でのアルキルフェノール類またはエトキシル化されたアルキルフェノール類の使用を開示または示唆していない。

【0011】上記の特許中に記されている接着剤組成物は、硬化されたエラストマー性屋根ふきシーティングと一緒に結合させるための接触性接着剤としてのそれらの有用性を実質的に制限しているかなりの欠点を有しており、そしてこれが急速粘着性におけるそれらの欠点となっている。

【0012】良好な急速粘着性を与えるオレフィン系エラストマー類用のそのような接着剤系は、ここに記録されている譲渡人により所有されている米国特許番号4,480,012の中に記されている。そのような接着剤は中和されたスルホン化EPDMエラストマー性三元共重合体、有機炭化水素溶媒、バラーアルキル化されたフェノールホルムアルデヒド粘着用樹脂およびアルキルフェノールまたはエトキシル化されたアルキルフェノールを含んでいる。

【0013】接着性の問題だけでなく、エラストマー性屋根シーティング物質は難燃性にも欠けている。オレフィン系エラストマー類を使用する生成物の難燃性を改良するためには、通常は例えば三酸化アンチモン、酸化デンクロモジフェニル(DBDPO)、デクロラン(塩素化された脂環式炭化水素)アルミナ三水塩、および塩素化または臭素化されたバラフィン類の如き充填剤を米国特許番号4,839,412および4,851,463中に示されている如き組成物中に加える。しかしながら、これらの膜がこれらの難燃性充填剤を受け入れる能力は、特に熱可塑性特性を示す膜では、幾分制限されている。

【0014】さらに、米国特許番号4,801,639はオレフィンおよびシラン-グラフト重合体の混合樹脂、水和された金属化合物並びにジカルボン酸または無水ジカルボン酸誘導体を含んでいる難燃性オレフィン系樹脂組成物に関するものである。従って、接着剤組成物および難燃性添加物の使用はそれぞれエラストマー性屋根ふき物質の端部を結合および接合させそして難燃性を増加させるための有効な手段であるが、接着剤の使用が難燃性添加物を省略および/または減量させられるなら接着剤を適用するかまたは添加物を加えるのに必要な追加作業並びに物質および関連容器の費用が相当な費用節約をもたらすであろう。さらに、物質を屋根に適用する前に硬化させる必要性が省略されることも有利であろう。また、高められた温度における改良された接合強度および改良された難燃性を有するエラストマー性屋根ふき物質に関する要望も依然として存在している。

【0015】
【発明の要旨】従って、高められた温度における高い接合強度を示す熱接合可能な難燃性エラストマー性屋根シーティング物質を提唱することが本発明の一目的である。

【0016】熱接合可能な難燃性オレフィン型エラストマーを屋根シーティング物質として使用する屋根の被覆方法を提唱することが本発明のさらに別の目的である。

【0017】熱および圧力の両者を使用する接合部の形成中に熱可塑性を示すのに充分な結晶性を有しているがそれの難燃性は保ち続けるであろう組成物を提唱することが本発明の別の目的である。

【0018】周囲温度および高められた温度におけるエラストマー特性を有しておりそして周囲温度とは無関係に改良された難燃性を維持するであろう組成物を提唱することが本発明のさらに別の目的である。

【0019】改良された難燃性を有する組成物を提唱することが本発明のさらに他の目的である。

【0020】一般的には、本発明は約50-90重量部の炭素数が少なくとも2である単量体類およびそれらの混合物から製造された約2重量%までの結晶度を有するハロゲン化されたポリオレフィン類からなる群から選択されるハロゲン化されたオレフィン系エラストマー並びに約10-50重量部の炭素数が少なくとも2の単量体類から製造されたポリオレフィン重合体類からなる群から選択される高結晶性の熱可塑性促進剤を含んでいる100重量部の重合体配合物、100部の該重合体配合物当たり約50-250重量部の強化用および非-強化用物質並びにそれらの混合物からなる群から選択される充填剤、100部の改重合体配合物当たり約20-105重量部の加工用物質およびそれらの混合物、並びに100部の改重合体配合物当たり約15-90重量部の難燃性物質およびそれらの混合物からなる群から選択される添加物を含んでなる、硬化されていない重合体性組成物から製造された屋根ふき用の熱接合可能な難燃性シート物質に関するものである。屋根を被覆する方法も提唱されており、そしてそれはハロゲン化されたオレフィン系エラストマーおよび高結晶性の熱可塑性促進剤の配合物、充填剤、加工用物質並びに難燃性物質およびそれらの混合物からなる群から選択される添加物を含んでなる硬化されていない重合体性組成物から製造された自己接着性シーティング物質の層を被覆しようとする屋根に適用し、該層の隣接端部を重ね、重ねられた部分をシーティング物質の軟化点よりわずかに高く加熱し、重ねられた部分を熱を用いてそして許容可能な接合強度を与えるのに充分な圧力下で接合させる段階を含んでいる。

【0021】当技術の専門家に明白になるであろう前記の目的の少なくとも1種以上は以下の明細書を参照しながらさらに詳細に記されている。

【0022】

【発明の好適態様】上記の如く、本発明の屋根シーティング物質はオレフィン系エラストマーを含んでいる。重要なことに、これらのエラストマー類はハロゲン化されており、それが組成物の炎抵抗性を改良することが示されている。すなわち、炎抵抗性を改良するためにこれら

のオレフィン系エラストマーを含んでいる組成物に添加物を加えることは知られているが、本発明はエラストマーをハロゲン化することにより組成物の炎抵抗性を改良するものである。ハロゲン化されたエラストマーの難燃性にもかかわらず、難燃性添加物を加えて屋根シーティング物質の炎抵抗性をさらに改良することもできる。

【0023】ハロゲン化されたオレフィン系エラストマー類には広範囲のオレフィン型重合体類が含まれており、ここで該重合体類は炭素数が少なくとも2の単量体類から製造されている。特に、これらのエラストマー類にはハロゲン化されていてもよいエチレン-プロピレン三元共重合体(EPM)、エチレン-プロピレン共重合体(EPR)、エチレン-ブテン共重合体、または他の同様なオレフィン型重合体類が含まれる。

【0024】好適には、これらのエラストマー類は塩素化または臭素化されている。好適なハロゲン化されたエラストマー類は100部の共重合体当たり約10-約30重量部のハロゲン、好適には塩素または臭素、および約50-約78重量部のエチレンを有しており、ここで共重合体の残部はプロピレン、ブテン、または他の同様なオレフィン型重合体である。

【0025】特に有用であり且つ好適なハロゲン化されたオレフィン系エラストマー性物質は、C-E LASTOMER(三井石油化学工業株式会社)である。C-E LASTOMERは、塩素化により油-抵抗性、接着性および難燃性が加えられている新規なエチレンを基にしたゴムである。NMRデータに基づくと、C-E LASTOMERは他のエチレンを基にしたゴムと同様に、優れた気候抵抗性並びにオゾンおよび熱に対する抵抗性を有する塩素化されたエチレン-ブテン共重合体である。C-E LASTOMERの物理的性質は好適なことに例えばクロロブレンおよびクロロスルホン化されたポリエチレンの如き熱可塑性物質のものに匹敵している。

【0026】C-E LASTOMERは、約29.5のムーニー粘度(ML/4、135°C)、約22対4のC-CI/CH₂比および約0.963の23°Cにおける比重を有している。この特別な塩素化されたエラストマーは、示差走査熱量計(DSC)技術を使用して測定され1.24重量%の、エチレン成分からの、結晶度、少なくとも約64,775のGPCにより測定されたMn、および少なくとも約115,800のGPCにより測定されたMwを有している。本発明における屋根ふき物質として有用であるためには、エラストマーが少なくとも約30,000のGPCにより測定されたMn、および少なくとも約100,000のGPCにより測定されたMwを有していることが必要である。C-E LASTOMERの塩素含有量は約30重量%である。

【0027】ハロゲン化されたエラストマー類の他に、本発明の屋根シーティング物質は重合体性組成物中に熱可塑性促進剤、例えば高密度ポリエチレン(HDP)

7
E) 低密度ポリエチレン (LDPE) または炭素数が少なくとも2の单量体類から製造された他のポリオレフイン類を含んでいる。ハロゲン化されたエラストマーと配合することができる商業的に入手可能な熱可塑性促進剤の典型的な例が、融解温度および結晶度の百分率と共に表1

*に、表1に示されている。融解温度および結晶度の量は示差走査熱量計 (DSC) 技術を使用して測定された。
〔0028〕
〔表1〕

結晶性促進用重合体類

	温度、°C	%結晶度
エチレンホモ重合体類		
POLYWAX 2000*	128	89.9
POLYWAX 3000*	121	93.2
LDPE 722*	112	39.1
LDPE 132*	109	27.7
LDPE 640*	113	39.9
LDPE 768*	119	45.8
LDPE CG-2523*	111	53.6
HDPE 12065*	134	66.8
HDPE 62013*	131	61.2
PETROLITE E-2020*	116	85.9
ポリプロピレンホモ重合体類		
EASTBOND D-7682-109S*	153	4.7
A-FAX 500*	155	5.8
エチレン/プロピレン共重合体類		
RLX-020*	152	35.8
エチレン/オクテン共重合体類		
ATTANE 4003*	123	36.9
ATTANE 4001*	124	35.0
DOWLEX 2047A*	124	39.8
DOWLEX 2045*	124	42.2
DOWLEX 2038*	127	53.6
DOWLEX 2027*	113	41.5
エチレン/ブテン共重合体		
GERS-1085*	71	2.3

a) 約2000の分子量を有する高融点ポリエチレン(ペトロライト)
 b) 約3000の分子量を有する高融点ポリエチレン(ペトロライト)
 c) 低密度ポリエチレン樹脂、密度0.916(ダウ・ケミカル)
 d) 低密度ポリエチレン樹脂、密度0.919(ダウ・ケミカル)
 e) 低密度ポリエチレン樹脂、密度0.922(ダウ・ケミカル)
 f) 低密度ポリエチレン樹脂、密度0.930(ダウ・ケミカル)
 g) 低密度ポリエチレン樹脂、密度0.923(ダウ・ケミカル)
 h) 高密度ポリエチレン樹脂、密度0.94(ダウ・ケミカル)
 i) 高密度ポリエチレン樹脂、密度0.94(ダウ・ケミカル)

j) 22の酸価を有する石油-誘導された酸化された炭化水素(ペトロライト)
 k) 非晶質ポリプロピレン(イーストマン・ケミカル)
 l) 非晶質ポリプロピレン(ハイモント・USA・インコーポレーテッド)
 m) エチレン/プロピレン共重合体(2%エチレン)分子量約400,000(フィリップス・ペトロリウム)
 n) エチレン-オクテン共重合体、密度0.905(ダウ・ケミカル)
 o) エチレン-オクテン共重合体、密度0.912(ダウ・ケミカル)
 p) エチレン-オクテン共重合体、密度0.917(ダウ・ケミカル)
 q) エチレン-オクテン共重合体、密度0.920(ダウ・ケミカル)
 r) エチレン-オクテン共重合体、密度0.935(ダウ・ケミカル)
 s) エチレン-オクテン共重合体、密度0.941(ダウ・ケミカル)

BI 000679

・ケミカル)

1) エチレン-ブテン共重合体(約8.2%エチレン)、密度0.884(ユニオン・カーバイド・コーポレーション)重合体配合物が増加重量の2重量%以下の結晶度を有するハロゲン化されたオレフィン型エラストマーを含んでいる時には、表1に挙げられている高結晶性の熱可塑性促進剤が必要である。しかしながら、選択されるエラストマーがもっぱら2重量%以上の結晶度を有するものであっても、本発明の結晶性の熱可塑性促進剤の存在が接着性、特に接合強度の増加を与える。

【0029】特に有用であり且つ好適な熱可塑性促進剤には、全てがダウ・ケミカルから商業的に入手可能な HDPE 12065、HDPE 62013、LDPE CG-2523 および LDPE 768 が含まれる。 HDPE 12065 は 0.94 の比重、134°C のピーク軟化温度および 66.8 重量% の結晶度を有している。 HDPE 62013 は 0.94 の比重、131°C のピーク軟化温度および 61.2 重量% の結晶度を有しており、LDPE CG-2523 は 0.923 の比重、111°C のピーク軟化温度および 53.6 重量% の結晶度を有している。 LDPE 768 は 0.93 の比重、119°C のピーク軟化温度および 45.8 重量% の結晶度を有している。

〔0030〕星根シーティング物質を製造するために使用される組成物または混和物は、約10-50重量部の炭素数が少なくとも2の单量体類から製造された重合体性オレフィン類からなる群から選択される高結晶性的熱可塑性促進剤が加えられている約50-90重量部のハロゲン化されたオレフィン系エラストマー、充填剤、添加物、および加工用物質、並びに硬化剤などの任意の他の成分類を含んでおり、それらの全ては以下で論じられている。

〔0031〕最初に充填剤に関しては、適切な充填剤はゴムに一般的に加えられているような強化用および非強化用物質並びにそれらの混合物からなる群から選択される。例には、カーボンブラック、粉砕石炭、炭酸カルシウム、粘土、シリカ、寒剤粉砕ゴムなどの如き物質が含まれる。一般的には、好適な充填剤にはカーボンブラック、粉砕石炭および寒剤粉砕ゴムが含まれる。

〔0032〕カーボンブラックは、100部の重合体当たり約20部-約300部(phr)の量で、好適には約60-約150phrの量で、使用される。ここで好適なカーボンブラックの範囲(60-150phr)は、硫黄硬化されたエラストマー性の屋根シーティングの製造において通常使用されているカーボンブラックの量とほぼ等しい。ここで有用なカーボンブラックは、いずれのカーボンブラックであってもよい。好適なもののは、ファーナスブラック、例えばGPF(一般目的ファーナス)、FFF(迅速押し出しファーナス)およびSRF(半強化用ファーナス)である。

〔0033〕本発明の組成物中で充填剤として使用される粉砕石炭は、低揮発性黒炭から誘導される乾燥後細分割ブラック粉末である。粉砕石炭は最小0.26ミクロン・最大2.5ミクロンの範囲の粒子寸法を有しており、トランスマッショーン・エレクトロン・マイクロスコピーを用いて50個の粒子に対して測定された0.69±0.46の平均粒子寸法を有している。粉砕石炭はASTM D-1512に従い試験された時に約7.0のpHを有する水性スラリーを生成する。この型の好適な粉砕石炭は、約1.2±0.03の比重、4.58%の灰含有量および0.65%の硫黄含有量を有するオースチンブラックと指定される。オースチンブラックは、バージニア州ブルーフィールド、私密箱1063のコールフィラーズ・インコーポレーテッドから商業的に入手可能である。量は約5-65phrであり、約15-35が好適である。

【0034】最後に、本質的にはいずれの寒剤粉碎ゴムでも本発明の組成物中で充填剤として使用することができる。好適な寒剤粉碎ゴムは、寒剤粉碎E P D M、ブチル、ネオプレンなどである。好適な寒剤粉碎ゴムは、寒剤粉碎E P D Mゴムである。好適な寒剤粉碎E P D Mゴムは、約 1.129 ± 0.015 の比重および約30-約300ミクロンの範囲の粒子寸法を有する微細ブラックゴム粉末であり、平均粒子寸法は約50-約80ミクロンの範囲である。量は約5-40 phrであり、約10-25が好適である。

[0035] ここで有用なオースチンブラックと炭剤粉碎ゴムとの混合物をカーボンブラックの部分的代用品として使用することができる。これらの2種の充填剤の混合物を使用する場合には、それらの相対的量は広く変更ことができ、全体合計は約60 phr を越えない。オースチンブラック対炭剤粉碎ゴムの比は2:1の望ましい比から多分3:1までの比の範囲であることができる。また、上記の如く、他の充填剤物質を使用することもできる。それらの量は硫黄硬化された一般的な屋根シーティングの製造において通常使用されている量の比の範囲に入るものである。

【036】加工油に関しては、組成物の加工性を改良する（混合時間を短縮そしてカレンダー掛け速度を増加させる）ことが含まれる。加工油は100部のハログン化されたエラストマー成分当たり約20-約105重量部の加工油の範囲の量で、好適には約45-約75重量部の範囲の量で、含まれる。好適な加工油は、パラフィン系油、例えばサン・オイル・カンパニーから入手可能なSunpar 2280、および塩素化されたパラフィン油、例えばドーバー・ケミカル・カンパニーから入手可能なParo i 5761、またはそれらの混合物である。合成油類などの他の石油誘導された油類を使用することもできる。

50 [0037] 添加物に関しては、適切な添加物は一般的

11

にゴム中に加えられている難燃性物質およびそれらの混合物からなる群から選択される。そのような難燃性添加物の例には、三酸化アンチモン、酸化デカブロモジフェニル (DBDPO)、アルミナ三水塩、塩素化または臭素化されたパラフィン類、およびそれらの混合物が含まれる。添加物は一般的には100部の重合体配合物当たり約15-約90重量部 (phr) の添加物の範囲で、含量で、好適には約20-約50重量部の範囲の量で、含まれる。

【0038】好適な添加物は、三酸化アンチモンと塩素化されたパラフィンとの混合物、例えば42重量%の塩素含有量を有するドーバー・ケミカル・カンパニーから入手可能なChloroflo-42、である。混合物としてこれらの2種の添加物の比は望ましい1:1比から多分5:1までの範囲であることができる。

【0039】任意成分類には、例えば、少量のハロゲン化されたエラストマー類の代わりの他のエラストマー類 (例えば、ブチルエラストマー、中和されたスルホン化されたEPDM、中和されたスルホン化されたブチル)、合計含有量が一般的には約10-約130phrの範囲である副次的な無機充填剤 (例えば、滑石、雲母、粘土、珪酸塩類、チョーク)、および一般的量の他の一般的な添加物、例えば酸化亜鉛、ステアリン酸、酸化防止剤、などが含まれる。

【0040】混和用成分類は、内部混合器 (例えばパンバリー・ミキサー)、押し出し器、および/または2-ロールミル、または粘着性の相対的に均一な混合物の製造用に適している他の混合器を用いて、混合することができます。B型パンバリー内部混合器を使用する時には、好適様では乾燥または粉末状物質、例えばカーボンブラック、を最初に加え、その後に液体の加工油を加え、そして最後に重合体を加える (この型の混合は上方-下降混合技術と称することができる)。

【0041】生成した混合物を、例えば粉碎、カレンダー掛けまたは押し出しの如き一般的なシーティング方法により、5-200ミルの、好適には35-60ミルの、範囲内の厚さのシートにする。好適には、混合物を*

* 少なくとも40ゲージ (0.040インチ) のシートとし、それは屋根ふき用途における使用のための非-強化ブラックEPDMゴムシートに関してゴム製造業者協会の屋根ふき部会により設定されている標準の中で指定されている最少の厚さである。多くの場合には、混合物は40-45ゲージのシートとされ、その理由はこれが商業的に使用されている大部分の「單一-プライ」屋根ふき膜に関する厚さであるからである。シーティングをこの時点で希望する長さおよび幅寸法に切断することができる。

【0042】本発明の方法はここに記されているハロゲン化されたエラストマー性シート物質を使用することにより行われる。シートはその他の点では一般的方式で屋根構造体の上に延展されるため、隣接シート層の接合部は重ねられる。接合部の幅は建築家、建物契約者または屋根契約者により指定される条件により変更することができ、従ってそれは本発明を限定するものではない。

【0043】5、6インチの重なりと仮定すると、次の段階は端部領域に熱およびいくらかの圧力をかけて接合部を形成することである。約80°-550°Cの温度が一般的に適用される。一般的には、隣接シートの重なっている端部を含む接合領域はシート物質の軟化温度よりわずか高く加热すべきである。当技術の専門家に既知の如く有効な接合部を製造するために熱および圧力を利用する多数の技術を使用することができる。典型的にはそれが許容可能な接合部を供することに適している限り、圧力は最少約3psiから約60psiまで広く変えることができる。本発明の実施法を示すために、以下に詳細に示されている如く、本発明に従う数種のハロゲン化されたエラストマー性化合物類を製造そして剥離および剪断接着試験にかけた。選択されるハロゲン化されたエラストマーは塩素化されたエラストマーであるC-E LASTOMERであり、その特性は下表IIに表示されている。

【0044】

【表2】

表II
重合体特性研究

	C-Elastomer
ML/4, 135°C	29.5
塩素含有量、重量%	30.6
結晶度、重量% (DSCによる)	1.24
Tg, °C (DSCによる)	-31.8
Tm, °C (DSCによる)	50.6
C-C1/CH ₂ 比 (NMRによる)	22/4
比重@23°C	0.963
Mn	64,775
Mw	115,800
Mn/Mw比	1.79

BI 000681

下記の実施例は、塩素化されたエチレン-ブテン共重合体であるC-E LASTOMERを基にしておりそして三井石油化学工業株式会社から商業的に入手可能な熱接合可能な難燃性(FR)膜組成物を代表しており、そして本発明の性質をさらに説明する目的用に供されている*

* ものであり、そしてそれらの範囲に関する限定と考えるべきではない。
【0045】
【表3】

表III

熱接合可能なFR型膜: C-ElastomerとHDPEの配合物

実施例番号	1	2	3	4	5	6
C-Elastomer	100	90	80	70	60	50
HDPE-12065	—	10	20	30	40	50
HistriGPFブラック	110	110	110	110	110	110
バラフィン系加工油	55	55	55	55	55	55
三酸化アンチモン	5	5	5	5	5	5
液体の塩素化されたバラフィン	5	5	5	5	5	5
合計	275	275	275	275	275	275

表IIIに示されている実施例において、実施例番号1は対照用としてのC-E LASTOMERを基にしたハロゲン化されたエラストマー性膜(HDPEなし)である。実施例番号1は、約29.5のムーニー粘度(ML/4、135°C)、約30.6重量%の塩素含有量、核磁気共鳴(NMR)により測定された22:4のC-C 1/CH₂比および0.963の比重を有する塩素化された(非-結晶性)エチレン-ブテン共重合体である100%C-E LASTOMERである。実施例番号2-6は、C-E LASTOMERとポリエチレンの高結晶性ホモ重合体の配合物を基にしている。実施例番号1は、標準的ゴム混合技術および装置を使用して、下記の成分類: 100部の塩素化されたエチレン-ブテン共重合体であるC-E LASTOMER、55phrのバラフィン系加工油、5phrの三酸化アンチモン、および5phrのChloroflo-42液体状の塩素化さ

※れたバラフィンと一緒に混合することにより、製造された。残りの実施例番号2-6は、50-90部のC-E LASTOMER(塩素化されたエチレン-ブテン共重合体)、10-50phrのHDPE 12065並びに実施例番号1の製造で使用されたと同じ水準のカーボンブラック、加工油、三酸化アンチモンおよび液体の塩素化されたバラフィンを含んでいる。それぞれに関する組成は表III中に示されており、ここでは全ての部数は断らない限り100部のゴム炭化水素当たりの重量(phr)である。

【0046】例えば応力-歪み性質、ダイC破壊抵抗性、硬度、および酸素指数データの如き物理的試験データが下表IV中に示されている。

【0047】

【表4】

熱接合可能な膜: 塩素化されたエチレン/ブテン共重合体とHDPE-未エージングの配合物

実施例番号	物理的性質					
	1*	2	3	4	5	6
応力-歪み性質@3°C						
100%モジュラス、psi	165	380	640	—	—	—
破壊時の引っ張り、psi	255	435	675	745	785	835
破壊時の伸び、%	170	135	115	95	75	60
ダイC破壊性質						
ボンド/インチ、23°C	58	178	189	203	216	221
ショア「A」硬度						
23°Cにおける試験	53	59	67	73	79	86
制限酸素指数(L.O.I.)-スタントン-レッドクロフトFTA可燃性試験装置						
酸素指数、%O ₂ (Sb ₂ O ₃ およびChloroflo-42含有)	26.2	25.8	25.5	24.9	24.4	23.6
酸素指数、%O ₂ (Sb ₂ O ₃ およびChloroflo-42なし)	23.3	—	—	—	—	—

* 100%の塩素化されたエチレン/ブテン共重合体

BI 000682

試験目的のために、亜鉛形の試料をASTM D-412（方法A-亜鉛および線状試料）に従い個別成型された45ミルの平らなシートから切断した。モジュラス、引っ張り強度および破壊時の伸びの測定値はテーブル・モデル・インストロン[®]・テスター、モデル113を使用して得られ、そして試験結果はASTM D-412に従い計算された。全ての亜鉛試料をそのまま約24時間放置し、その後に試験を23°Cにおいて行った。ショア「A」硬度試験はASTM方法D-2240に従い23°Cにおいて行われた。

【0048】ダイC（90°角度ダイ）で切断された成型された45ミルの平らなゴムシートの破壊性質はASTM方法D-624に従い測定された。ダイC試験試料は試験前に切り欠かれていた。破壊抵抗性、ボンド/インチ、はテーブル・モデル・インストロン[®]・テスター、モデル113を使用して得られ、そして試験結果はASTM D-624に従い計算された。この試験も23°Cにおいて行われた。

【0049】酸素指数試験はスタントンレッドクロフトFTA可燃性装置を使用して行われた。酸素指数試験は高さが60cmでありそして直径が8.4cmの垂直ガラス管を使用し、その中で棒または片がクランプによりその底端部に保持されている。酸素および空気の調節されている混合物を管底の中に底にあるガラスピーズの床を通して計量添加して、均一流の気体を与える。試料をその上端で発火させると、試料は爆発状態で頂部から下方に燃焼する。連続的燃焼を可能にする雰囲気が酸素指数（O.I.）として測定される。O.I.は、どちらか最初に起きた方の2インチまたは3分間に燃焼を維持するであろう酸素-空気混合物中の酸素の最少部分である。

【0050】実施例2-6中のポリエチレンの高結晶性ホモ重合体であるHDPE12065を特徴とする未硬化ブラックおよび油が充填されている屋根ふき膜調合物は、大部分に関して、実施例番号1の100%塩素化されたエチレン-ブテン共重合体対照用よりはるかに高い未エージングダイC破壊性質および硬度性質を有する高モジュラス組成物であると同定された。モジュラス、引っ張り強度、ダイC試験および硬度性質における増加が比較的高いHDPE12065充填において生じた。

【0051】それとは対照的に、HDPE12065を増加させることによってではなくむしろC-ELASTOMERの量を増加させることにより、比較的良好な制限酸素指数（L.O.I.）性能が示された。110phrのHISIGPエチレンブラックおよび55phrのパラフィン系加工油を有する100%C-ELASTOMERのL.O.I.性能は23.3%酸素であった。しかしながら、組成物に対する5phrの三酸化アンチモンおよび5phrのChloroflo-42（液体の塩素化されたパラフィン）の添加がL.O.I.性能を約23.3

%酸素から約26.2%酸素に増加させ、実施例2-6は直接的減少を示したが約23.6%酸素以上であった。

【0052】本発明の組成物は高い充填剤および加工油充填の許容性も示した。

【0053】接合剥離および剪断接着性試験も以下で論じられている接着試験パッドを使用して行われ、そしてそれ表VおよびVI中に報告されている。

【0054】詳細な剥離および剪断接着試験工程

上記のゴム混和物のそれぞれを接着試験にかけ、それは下記の工程に従い繊維強化スクリムにより強化される6×6インチシートからなる試験パッドの製造を必要としていた：

1.10×20-インチの2ロールミルを使用して、接着試験パッドを製造するための厚さが約40ミルのゴムの多数の6×6-インチシートを製造した。

【0055】2.ゴムの未硬化シートを強化するために、PVC処理されたポリエチレンスクリム（10×10epiコード構造）の6×6-インチシートを2枚のゴムの6×6-インチシートの間に挿入した。

【0056】3.ゴム-スクリム組み立て品をマイラー・フィルムの層で被覆し、そして金属硬化用の型（6×6×0.075-インチ）の穴の中に入れた。

【0057】4.ゴム-スクリム組み立て品を次にマイラー・フィルムの中で約5分間にわたり約149°Cで加圧した。

【0058】5.2個の6×6-インチのスクリム強化されたゴムパッドを手動式加熱錠（ライスター）を用いて一緒に接合させた。約15-18ポンドの力を例えば標準的な2-インチ幅の金属ローラーの如きローラーにより供した。（剥離または剪断のいずれに関しても）満足のいくような接合部を3-4ポンドだけの力および標準的な2-インチ幅のゴムローラーを用いて形成することができた。接合部は試験の前に24時間にわたり放置されて平衡化された。

【0059】6.1-インチ幅のダイを有するクリッカーメカニズムを使用して、接合剥離（B型、90°剥離）および剪断（A型、180°剥離）接着試験用の多数の試験料を製造した。

【0060】7.試験機械：モデル1130インストロン・ユニバーサル・テスター一定ジョー速度分離型の試験機械。機械には、試料をしっかりと且つ試験中に滑らないように挟むことができる適当な握りが備えられた。

【0061】8.1-インチ幅の試験料を毎分2インチの速度（クロスヘッドおよびチャート速度の両者）でASTM D-413（機械方法）中に示されている接着試験を用いて試験した。剥離および剪断接着強度の両者は室温（すなわち、23°C）において、並びに場合によつて70°および93°Cにおいて、測定された。試料は

造するための高結晶性の熱可塑性促進剤をハロゲン化されたエラストマーと一緒に使用すると該シート物質を端部領域に沿って充分な圧力および熱を用いて接合させることができて、例えばダイC破壊抵抗性、炎抵抗性、剥離および接合剪断強度の如き高温性質を改良することが前記の実施例および試料開示からわかるはずである。本発明はここに例示されている特定型のハロゲン化されたオレフィン系エラストマー類もしくは熱可塑性促進剤にまたはここに供されている他の典型的なハロゲン化されたオレフィン系エラストマー類の開示により限定されるものではなく、実施例は本発明の実施を単に説明するだけのために供されていることは理解すべきである。当技術の専門家は上記の開示に従い他のハロゲン化されたオレフィン系エラストマー類または他の同様な熱可塑性促進剤を容易に選択することができるであろう。同様に、本発明は例示されている特定の充填剤、加工物質、および添加物、またはそれらの量に限定される必要はない。

【0069】上記の性質に関すると、本発明の組成物は屋根ふき膜の製造において価値がある。本発明の組成物から製造される屋根ふき膜は、充填剤入りの重合体組成物から屋根ふき膜を製造するために一般的に使用されていろいろの方法によっても製造することができる。例えば、膜を一般的なカレンダー掛け技術により製造することができる。噴霧コーティングおよびローラーダイ製造を含む他の方法を使用することもできる。本発明の組成物から製造された屋根ふき膜は任意にスクリムで強化させることもできる。

【0070】従って、ここに開示されている変法のいずれでもここに開示および記載されている本発明の範囲から逸脱しない限り容易に決定しそして調節することができます。さらに、本発明の範囲は添付されている請求の範囲内に入る全ての改変および変更を含むであろう。

【0071】本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0072】1. 約50-90重量部の、炭素数が少なくとも2である单量体類およびそれらの混合物から製造された約2重量%までの結晶度を有するハロゲン化されたポリオレフィン類からなる群から選択されるハロゲン化されたオレフィン系エラストマー、および約10-50重量部の、炭素数が少なくとも2の单量体類から製造されたポリオレフィン重合体類からなる群から選択される高結晶性の熱可塑性促進剤を含んでいる100重量部の重合体配合物、100部の該重合体配合物当たり約50-250重量部の、強化用および非-強化用物質並びにそれらの混合物からなる群から選択される充填剤、100部の該重合体配合物当たり約20-105重量部の、加工用物質およびそれらの混合物、並びに100部の該重合体配合物当たり約15-90重量部の、難燃性およびそれらの混合物からなる群から選択される添物質を含んでなる、硬化されていない重合体性組成物か

ら製造された屋根ふき用の熱接合可能な難燃性シート物質。

【0073】2. 該ハロゲン化されたオレフィン系エラストマーが塩素化されたおよび臭素化されたエチレン-プロピレンおよびエチレン-ブテン共重合体からなる群から選択される、上記1に示されている熱接合可能な難燃性シート物質。

【0074】3. 該充填剤が約110重量部のカーボンブラックを含んでおり、該組成物が約55重量部の加工油を含んでおり、そして該添加物が約5重量部の三酸化アンチモンおよび約5重量部の液体の塩素化されたバラフィンの混合物を含んでいる、上記2に示されている熱接合可能な難燃性シート物質。

【0075】4. 該熱可塑性の促進剤が50重量部の高密度ポリエチレンを含んでおりそして約23.6%酸素の制限酸素指数性能を示す、上記1に示されている熱接合可能な難燃性シート物質。

【0076】5. ハロゲン化されたオレフィンエラストマーおよび高結晶性的熱可塑性促進剤の配合物、充填剤、加工用物質並びに難燃性物質およびそれらの混合物からなる群から選択される添加物を含んでなる硬化されない熱接合可能な難燃性の重合体性組成物から製造された自己-接着性シート物質の層を、被覆しようとする屋根に適用し、該層の隣接端部を重ね、重ねられた領域をシート物質の軟化点よりわずかに高く加熱し、重ねられた部分を熱を用いてそして許容可能な接合強度を与えるのに充分な圧力下で接合させる段階を含んでなる、接着剤を使用せずに充分な自己-接着性を有する硬化されない重合体性組成物から製造された屋根ふき用の熱接合可能な難燃性シート物質で屋根を被覆する方法。

【0077】6. 加熱段階を少なくとも約82°Cの温度で行う、上記5に示されている方法。

7. 該難燃性の重合体性組成物が、約50-90重量部の、炭素数が少なくとも2である单量体類およびそれらの混合物から製造された約2重量%までの結晶度を有するハロゲン化されたポリオレフィン類からなる群から選択されるハロゲン化されたオレフィン系エラストマー、および約10-50重量部の、炭素数が少なくとも2の单量体類から製造されたポリオレフィン重合体類からなる群から選択される高結晶性の熱可塑性促進剤を含んでる100重量部の重合体配合物、100部の該重合体配合物当たり約50-250重量部の、強化用および非-強化用物質並びにそれらの混合物からなる群から選択される充填剤、100部の該重合体配合物当たり約20-105重量部の、加工用物質およびそれらの混合物、並びに100部の該重合体配合物当たり約15-90重量部の難燃性物質およびそれらの混合物からなる群から選択される添加物と一緒に混合することにより製造され、上記5に示されている方法。

50 【0078】8. 該充填剤が約110重量部のカーボン

BI 000685

(12)

特開平6-145442

22

21 ブラックを含んでおり、該組成物が約5重量部の加工
油を含んでおり、そして該添加物が約5重量部の三酸化
アンチモンおよび約5重量部の液体の塩素化されたバラ*

* フィンの混合物を含んでいる。上記7に示されている方
注。

フロントページの焼き

(S1)Int.C1.
C08L 23:00)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

20006082 01.23.02

BI 000686

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)